

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287741

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/06
C23C 14/18

(21)Application number : 05-076662

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 02.04.1993

(72)Inventor : NAKAGAMA SHOJI
OKAMOTO AKIRA
TANAKA MOTOYUKI
NAKAYAMA AKIRA
YOSHIOKA TAKESHI

(54) WEAR RESISTANT ELECTROCONDUCTIVE THIN FILM AND WEAR RESISTANT MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To coat the surface of nonmetallic base material such as oxides of glass and ceramics with an electroconductive thin film excellent in wear resistance with excellent adhesion by coating the surface of the base material with the thin film of Cr and the thin film of CrN having specified crystal orientation properties.

CONSTITUTION: On the surface of the oxide-based ceramics base material such as silica glass and alumina, silica, the thin film of Cr is formed in 3000 \AA thickness by a vacuum deposition method such as an ion plating method. On the Cr thin film as a substrate, the hard film of CrN having crystal orientation properties that the ratio of the peak intensity of (111) to the peak intensity of (200) in X-ray diffraction is regulated to 0.5 to 4.0 is formed in 2 to 5 μm thickness by a vacuum deposition method. Since the Cr thin film forms the oxidized film of Cr with oxygen in the oxide-based base material to improve its adhesion to the surface of the base material, the hard CrN film good in electroconductivity can be formed with excellent adhesion to the base material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287741

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)IntCl.
C 2 3 C 14/06
14/18

識別記号 庁内整理番号
9271-4K
9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-76662

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 中益 詳治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 岡本 暁

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 田中 繁之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐摩耗性導電薄膜および耐摩耗性部材

(57)【要約】

【目的】 セラミックスおよびガラス等の金属以外の材料からなる基材上に密着性よく設けられ、かつ耐摩耗性に優れたCr-N系導電薄膜を提供することである。

【構成】 本発明に係る耐摩耗性導電薄膜は、セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材の表面をコーティングして耐摩耗性を付与するための導電薄膜であって、X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCr-Nからなる層から構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材の表面をコーティングして耐摩耗性を付与するための導電薄膜であって、
X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層を備える、耐摩耗性導電薄膜。

【請求項2】 前記基材に接触するCrからなる層と、前記CrNからなる層とを積層してなる、請求項1に記載の耐摩耗性導電薄膜。

【請求項3】 前記基材が酸化物系セラミックスからなる、請求項1または請求項2に記載の耐摩耗性導電薄膜。

【請求項4】 前記基材がシリカガラスからなる、請求項1または請求項2に記載の耐摩耗性導電薄膜。

【請求項5】 セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材と、
前記基材上に設けられかつX線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる薄膜とを備え、
前記薄膜が他の部材と接触する部分に設けられていることを特徴とする、耐摩耗性部材。

【請求項6】 セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材と、
前記基材上に設けられかつCrからなる層と、
前記Crからなる層を覆うように設けられかつX線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層とを備え、
前記Crからなる層および前記CrNからなる層を積層してなる薄膜が、他の部材と接触する部分に設けられていることを特徴とする、耐摩耗性部材。

【請求項7】 前記薄膜が摺動により他の部材と接触するものである、請求項5または請求項6に記載の耐摩耗性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気ディスク、磁気ヘッドスライダ、AVまたはOA機器等の家電、電装部品として使用される耐摩耗性を備えた部材に関し、特に部材の基材表面にコーティングされる耐摩耗性導電薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 クロムナイトライドには、CrNとCr₂Nとがあり、いずれも化学的に安定で大きな硬度を有

れる自動車や工作機械の軸受部材等の表面コーティングに利用されている。

【0003】 たとえば、特開平1-290785号公報においては、高潤滑性を確保しつつ耐摩耗性に優れた軸受部材を得るため、ステンレスからなる母材表面に被覆されるCr-N系の高硬度膜が有効であることが記載されている。

【0004】 また、特開昭61-257466号公報においては、蒸気タービンブレードのエロージョンを防止するため、真空蒸着により母材上にCrとCrNを積層複合コーティングしてなる耐食性の被膜が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来このようにクロムナイトライドのコーティングにより改質される基材または母材としてはほとんどSUS等の金属が一般に用いられてきた。

【0006】 一方、最近金属基材よりもさらに平滑な平面が得られることなどから、特に磁気ディスク、磁気ヘッドスライダ、AVまたはOA機器等の家電部品、電装部品にガラス、セラミックス等からなる基材を用いることが検討されている。

【0007】 そこで、このようなガラス、セラミックス等からなる基材上にも従来金属基材上に施していたのと同様、Cr-N系被覆を施し、耐摩耗性、潤滑性に優れた導電部材を得ようとする試みがなされてきた。

【0008】 しかしながら、従来の金属基材上にコーティングを施す技術を用いて、ガラス、セラミックスからなる基材上にCr-N系コーティングを施しても基材に対して十分な密着性を有するCr-N系コーティングを得ることができなかった。従来の方法で得られるコーティングは、僅かな外圧がかかると基材上から剥離してしまいやすく、耐摩耗性が著しく劣るという問題があった。

【0009】 本発明は、上述した事態に着目してなされたものであって、ガラス、セラミックス等の金属以外の材料からなる基材上に密着性よく設けられ、かつ耐摩耗性に優れた導電薄膜を提供することを目的とする。また、本発明は、耐摩耗性を備えた導電薄膜を基材表面に被覆してなる耐摩耗性部材を提供することをさらに目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る耐摩耗性導電薄膜は、セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材の表面をコーティングして耐摩耗性を付与するための導電薄膜であって、X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.

【0011】本発明に係る耐摩耗性導電薄膜は、基材上に設けるためのCrからなる層と、X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層とを積層してなってもよい。

【0012】本発明において、基材は酸化物系セラミックスからなることが好ましい。酸化物系セラミックスは、アルミナ(Al_2O_3)等の金属酸化物であってもよく、またシリカ(SiO_2)等の非金属酸化物であってもよい。また、基材はシリカガラスからなることが好ましい。

【0013】本明細書における「CrNのX線回折において(200)のピーク強度の対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ 」は、CrNの結晶配向性の評価を行なう指標として採用するものであって、以下のようにして求めることができる。

【0014】本発明ではCrNの結晶配向性は、X線回折法の $\theta-2\theta$ 法により得られるCrNのピークのうち、(111)と(200)のピーク強度の大小を単純に比較する方法により求めている。

【0015】すなわち、一般的に結晶配向性を測定するには、X線回折法の $\theta-2\theta$ 法で得られるいくつかのピーク波形の中から該当するピークについてロッキングカーブを描かせて、その半値幅の大小比較によりどの方向に配向しているかを求める方法が採られる。また簡便には $\theta-2\theta$ 法で現われた各ピークのピーク強度を単純に比較するだけでも良いことが知られている。本発明の場合には後者の簡便法により求めている。一般的にCrNをX線回折法の $\theta-2\theta$ 法で測定すると、 $2\theta=38^\circ$ 付近、 44° 付近および 64° 付近に強いピークが現われる。hkl表示ではそれぞれ(111)、(200)、(220)の結晶方向を示す。通常薄膜のCrNは 38° か 44° のどちらかのピークが極端に強くなる。つまり(111)か(200)に結晶配向する場合が多いのでこれら2本のピークを比較することで配向性の大小を比較することができる。

【0016】本発明において、X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層は、たとえば、イオンプレーティング、アークイオンプレーティング、スパッタリング等の真空蒸着法を用いて、基材上に所望の膜厚で形成することができる。CrNからなる層の膜厚は、 $1\sim 10\mu m$ の範囲とすることができ、より好ましくは $2\sim 5\mu m$ の範囲とすることができる。

【0017】PF励起を利用するイオンプレーティングを用いる場合には、たとえば、 N_2 ガス雰囲気、圧力2

印加するバイアス電圧を調整することにより、CrNの結晶配向性を任意に制御しながら、CrNの成膜を行なうことができる。

【0018】また、アークイオンプレーティングを用いる場合には、たとえば、 N_2 ガス雰囲気、圧力 $30\sim 100mm Torr$ 、アーク電流 $80\sim 160A$ の成膜条件で、成膜材料の蒸着源と基板との距離間隔を変化させることにより、CrNの結晶配向性を任意に制御しながら、CrNの成膜を行なうことができる。

【0019】ただし、イオンプレーティングに比べてアークイオンプレーティングの方が、イオン化率が数倍高いため、より密着性の高いCrNからなる層を効率よく形成することができる。

【0020】また、X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層の比抵抗は、所望の値を選択できるが、一般的には、 $10^{-3}\sim 10^0\Omega cm$ の範囲であることが好ましい。

【0021】Crは非常に酸化しやすい元素であるため、特に酸化物系セラミックスやシリカガラスからなる基材等のように酸素原子を多数含有する材料からなる基材上に、Crからなる層が設けられる場合には、Crからなる層は、基材との界面に薄い酸化層を形成して基材表面によく密着する。さらに、このようなCrからなる層はその外方に設けられるCrNからなる層と強い密着性を示す。

【0022】Crからなる層は、イオンプレーティング、アークイオンプレーティング、スパッタリング等の真空蒸着法を用いて、その外方に設けられるCrNからなる層と連続的に成膜されることが好ましい。

【0023】Crからなる層の膜厚は、以下の実施例においても示すように、その外方に設けられるCrNからなる層の膜厚の約 $1/10$ 程度とすることがより好ましい。たとえば、CrNからなる層の膜厚を約 $3\mu m$ 程度とする場合には、Crからなる層の膜厚を $1000\text{\AA}\sim 3000\text{\AA}$ の範囲にすることが好ましい。

【0024】また、多結晶状態を呈するCrからなる層を下地層として、その表面にCrNからなる層を設けることで、基材に対するCrNからなる層の密着性の向上が期待できるが、このCrNからなる第2の層の付着性、密着性をより大きくするためには、基材表面を前処理を施しておくことが望ましい。たとえば、Crからなる層またはCrNからなる層を設ける前に基材表面にボンバードによるクリーニング等の前処理を施しておくことが好ましい。

【0025】本発明に従って、以上に記した性質を示す薄膜をコーティングしてなる耐摩耗性部材を提供するこ

スおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材と基材上に設けられかつX線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる薄膜とを備え、この薄膜が他の部材と接触する部分に設けられていることを特徴とする。

【0027】また、本発明に係る耐摩耗性部材は、セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材と、基材上に設けられかつCrからなる層と、Crからなる層を覆うように設けられかつX線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となる結晶配向性を示すCrNからなる層とを備え、Crからなる層およびCrNからなる層を積層してなる薄膜が、他の部材と接触する部分に設けられていることを特徴とする。

【0028】さらに、本発明に従って以上に記した性質を示す薄膜が摺動により他の部材と接触するものであってもよい。

【0029】なお、本発明では、磁気ディスク、磁気ヘッドスライダ、AVまたはOA機器等の家電、電装部品として使用され得る耐摩耗性部材を代表的な対象物として挙げているが、本発明に係る耐摩耗性部材の適用範囲は、上述の部材にのみ限定されるものではなく、同様の特性が要求される他のすべての部材への適用をも包含するものである。

【0030】

【作用】CrNは従来よりスパッタリングおよびイオンプレーティング等の蒸着法を用いて多結晶薄膜として成膜されているが、(111)か(200)のどちらかに結晶配向する場合が多い。

【0031】本発明者らは、詳細な検討を行なった結果、SUS等の金属基材を用いた場合には、CrNが(111)または(200)のどちらかに結晶配向していても、基材に対する薄膜の密着性が悪くなるようなことはないが、セラミックスやガラス等の金属以外の材質からなる基材を用いた場合にはCrNの結晶配向性を特定の範囲内に制御しなければ十分な密着性を有するCrNからなる薄膜は得られないことを明らかにした。

【0032】X線回折において(200)のピーク強度に対する(111)のピーク強度の比 $I(111)/I(200)$ が0.5以上4.0以下となるようにCrNの結晶配向性を制御すれば、薄膜中の内部応力が緩和されるため、セラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材上に十分な密着性を有しかつ耐摩耗性に優れた導電薄膜を得ることができる。

【0033】また、基材とCrNからなる層との間に、

rからなる層とCrNからなる層が互いに強い密着性を示し、基材に対するCrNからなる層の密着性の一層高めることができる。

【0034】上述したように、Crは非常に酸化しやすい元素であるため、酸素原子を多数含有する材質、たとえば酸化物系セラミックスまたはシリカガラスからなる基材を選択的に用いれば、Crからなる層は基材との界面において薄い酸化層を形成して基材表面によく密着する。したがって、基材に対する密着性がより向上された耐摩耗性導電薄膜を得ることができる。

【0035】上記のような耐摩耗性導電薄膜を他の部材と接触する部材の基材上に公知のイオンプレーティング、アークイオンプレーティング等によりコーティングすることで摺動特性の改善された部材を提供することができる。

【0036】

【実施例】

実施例1

イオンプレーティング(IP)、アークイオンプレーティング(AIP)、およびスパッタリング(SP)を用いて、シリカガラスからなる基材上に厚み3 μ mのCrN層を形成し、CrNのX線回折ピーク強度比と密着性との関係を調べた。

【0037】IP法では、N₂ ガスを用いて、圧力20mmHg、RFパワー300W、基板温度250℃の成膜条件で基板に印加するバイアス電圧を変化させることでCrNの結晶配向性を変えながらCrN層を成膜させた。

【0038】一方、AIP法では、N₂ ガスを用いて、圧力30mmHg、アーク電流80A、基板温度は意図的に加熱せずという成膜条件で、蒸発源と基板との距離を変化させることでCrNの結晶配向性を変えながらCrN層を成膜させた。

【0039】また、SP法では、N₂ ガスを用いて、圧力10mmHg、パワー300W、基板温度200℃の成膜条件で基板に印加するバイアス電圧を変化させることでCrNの結晶配向性を変えながらCrN層を成膜させた。

【0040】CrNのX線回折の測定は、薄膜X線回折法を用いて、50kV、250mAの条件下で $2\theta < 120^\circ$ の範囲で行ない、 $2\theta = 38^\circ, 44^\circ$ 付近に現われるピークの強度比 $I(200)/I(111)$ を求めた。密着性は、基材表面からCrN層が剥離するまでの付与荷重をスクラッチテストで測定し、本発明例1~5、比較例1~5のサンプリングについて相対的に比較評価するものとした。得られた結果を併せて表1に示す。

【0041】

	No	製 法	成膜条件		CrNのX線回折によるピーク強度比 I(111)/I(200)	密着性 (g)
			蒸発源と基板 間距離 (mm)	基板バイアス 電圧 (V)		
発 明 例	1	IP*	300	-100	0.5	60
	2	IP	400	-100	1.5	65
	3	AIP**	350	0	2.0	75
	4	AIP	280	0	4.0	70
	5	SP***	40	0	3.0	65
比 較 例	1	IP	300	-1000	0.1	20
	2	IP	300	-600	0.25	25
	3	IP	300	-300	0.4	30
	4	AIP	220	0	5.0	30
	5	AIP	200	0	10.0	20

* IP:イオンプレーティング

** AIP:アークイオンプレーティング

*** SP:スパッタリング

【0042】表1の結果から明らかなように、いずれの方法によって成膜されたCrN層でも、X線回折ピーク強度比I(111)/I(200)が0.5以上4.0以下の範囲では安定した密着性が得られることが示された。一方、X線回折ピーク強度比I(111)/I(200)が0.5未満あるいは4.0を超えるような範囲では、密着性が著しく低下してしまうことが確認された。

【0043】実施例2

実施例1の発明例3と同様に、アークイオンプレーティング法を用いて、シリカガラスからなる基材上にCr層

およびCrN層を連続的に成膜させた。ただし本実施例では、基材とCrN層との間に中間層として設けるCr層の厚さを変えて、Cr層の厚さとCrN層の密着性との関係を調べるものとした。

【0044】Cr層の厚さは0~6000Åの範囲で変えるものとし、それ以外の条件はすべて同一とした。密着性は、基材表面からCrN層が剝離するまでの付与荷重をスクラッチカウンタで測定し、相対的に比較評価するものとした。得られた結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

No.	Cr膜厚 (Å)	CrN膜厚 (μm)	密着性 (g)
1	0	3	75
2	1000	3	85
3	2000	3	85
4	3000	3	80
5	4000	3	45
6	6000	3	40

【0046】表2から明らかなように、中間層としてCr層を設けることで明らかにCrN層の密着性が向上されることが示された。また、Cr層の厚みをCrN層の厚みの1/10前後とすることで最も優れた密着性が得られることが示された。

【0047】実施例3

実施例1の発明例3と同様に、アーキオンプレーティング法を用いて、シリカガラス以外の材質からなる基材を用いて、基材上に厚み1000ÅのCr層および厚み3 μm のCrN層を連続的に成膜させた。このときCrNのX線回折ピーク強度比I(111)/I(200)

を2.0とするものとした。ただし、本実施例では、異なる材質からなる基材を用いることで、その上に成膜されるCrN層の密着性を調べるものとした。基材には、酸化物系セラミックスとして Al_2O_3 、 MgO 、窒化物系セラミックスとして SiN 、 AlN 、 BN 、炭化物系セラミックスとして SiC を用いるものとした。密着性は、基材表面からCrN層が剥離するまでの付与荷重をスクラッチカウンタで測定し、比較評価するものとした。得られた結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

No.	基材種類	密着性 (g)
1	Al_2O_3	80
2	MgO	80
3	SiN	40
4	AlN	35
5	BN	15
6	SiC	30

【0049】表3から明らかなように、酸化物系セラミックスからなる基材を用いることで、密着性に優れたCrN層が得られることが示された。

【0050】実施例4

直径20mmのアルミナ製円盤表面に、アーキオンプレーティング法を用いて、厚み1000ÅのCr層および厚み3 μm のCrN層を連続的に形成させた。このときCrNのX線回折ピーク強度比I(111)/I(200)は2.0とするものとした。このようにして得られた薄膜の比抵抗を調べたところ、 $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ で

ールーオンーディスク試験を行なったところ、剥離、凝着もなくCrN層の摩耗量も0.2 μm と極めて僅かであった。摺動試験後の薄膜の比抵抗を調べたところ、 $1.6 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であり、摺動前に比べてほとんど変化は見られなかった。

【0051】

【発明の効果】本発明に従う耐摩耗性導電薄膜をセラミックスおよびガラスの少なくともいずれかからなる基材表面のコーティングとして用いることで、AVまたはOA機器などの家電、電装部材として、従来の摺動部材に

フロントページの続き

(72)発明者 中山 明

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 吉岡 剛

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.